

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-295172

(43)Date of publication of application : 26.12.1991

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 4/86

H01M 8/10

(21)Application number : 02-096395

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 13.04.1990

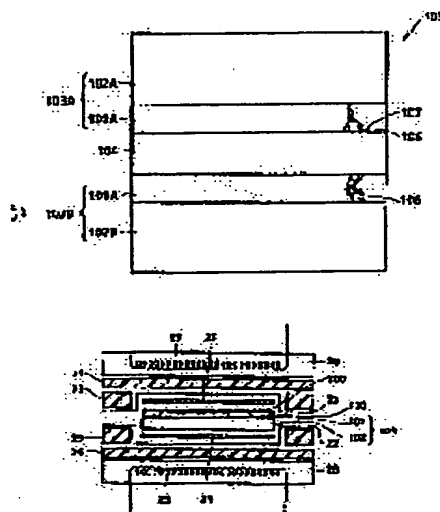
(72)Inventor : FURUYA CHOICHI  
 ICHIKAWA KUNINOBU  
 WADA KO

## (54) JUNCTION BODY OF SOLID POLYMER ELECTROLYTE FILM AND ELECTRODE

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a junction body of a solid polymer electrolyte film and electrodes having high battery reaction efficiency by connecting the solid polymer electrolyte film on the reaction film sides of gas diffusing electrodes constituted of the reaction films dispersed with solid polymer electrolyte powder and gas diffusing films.

**CONSTITUTION:** A perfluorosulfonic acid polymer film is used for a solid polymer electrolyte film 104. Gas diffusing electrodes 103A, 103B are constituted of reaction films 101A, 101B made of solid polymer electrolyte powder, platinum powder, hydrophilic carbon black, polytetrafluoroethylene and hydrophobic carbon black and partially having the hydrophilic property and hydrophobic property and hydrophobic gas diffusing films 102A, 102B made of hydrophobic carbon black and polytetrafluoroethylene. The solid polymer electrolyte film 104 is pinched by two gas diffusing electrodes 103A, 103B to form a pinch body, and it is mounted and pressed in a pair of upper and lower dies 26 storing electric heaters 25.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-295172

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

H 01 M 8/02  
4/86  
8/10

識別記号

E  
M

庁内整理番号

9062-4K  
9062-4K  
9062-4K

⑭ 公開 平成3年(1991)12月26日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 固体高分子電解質膜と電極との接合体

⑯ 特 願 平2-96395

⑰ 出 願 平2(1990)4月13日

⑱ 発 明 者 古 屋 長 一 山梨県甲府市大手2丁目4番3-31

⑲ 発 明 者 市 川 国 延 神奈川県相模原市田名3000番地 三菱重工業株式会社相模  
原製作所内

⑳ 発 明 者 和 田 香 神奈川県相模原市田名3000番地 三菱重工業株式会社相模  
原製作所内

㉑ 出 願 人 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 光石 英俊 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

固体高分子電解質膜と電極との接合体

2. 特許請求の範囲

反応膜とガス拡散膜とからなるガス拡散電極  
の反応膜側に固体高分子電解質膜を接合してな  
る固体高分子電解質膜と電極との接合体であ  
つて、

上記反応膜中には、固体高分子電解質の粉末  
が分散され、たがい結合していることを特徴  
とする固体高分子電解質膜と電極との接合体。

a. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、固体高分子電解質膜と電極との  
接合体に関し、燃料電池や水電解等に用いて  
好適なものである。

<従来の技術>

燃料電池は、資源の枯渇問題を有する石化  
燃料を使う必要がない上、騒音をほとんど発

生せず、エネルギーの回収効率も他のエネルギ  
機関と較べて非常に高くできる等の優れた特  
徴を持っているため、例えばビルディング単  
位や工場単位の比較的小型の発電プラントと  
して利用されている。

近年、この燃料電池を車載用の内燃機関に  
代えて作動するモータの電源として利用し、  
このモータにより車両等を駆動することが考  
えられている。この場合に重要なことは、反  
応によって生成する物質をできるだけ再利用  
することは当然のこととして、車載用である  
ことから明らかなように、余り大きな出力  
は必要でないものの、全ての付帯設備と共に  
可能な限り小型であることが望ましく、この  
ような点から固体高分子電解質膜燃料電池が  
注目されている。

ここで、一例として固体高分子電解質膜燃  
料電池本体の基本構造を第4図を参照しなが  
ら説明する。同図に示すように、電池本体01  
は固体高分子電解質膜02の両側にガス拡散

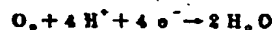
電極03A、03Bが接合されることにより構成されている。そしてこの接合体は、固体高分子電解質膜02の両側にガス拡散電極03A、03Bを合せた後、ホットプレス等することにより製造される。また、ガス拡散電極03A、03Bはそれぞれ反応膜04A、04B及びガス拡散膜05A、05Bが接合されたものであり、電解質膜02とは反応膜04A、04Bの表面が接触している。したがって、電池反応は主に電解質膜02と反応膜04A、04Bとの間の接触面で起こる。

また、上記ガス拡散電極03Aの表面には、酸素供給溝06aを有するガスセパレータ06が、また他方のガス拡散電極03Bの表面には水素供給溝07aを有するガスセパレータ07がそれぞれ接合されており、ガス拡散電極03A、03Bをそれぞれ酸素極、水素極とする固体高分子電解質膜燃料電池を構成している。

そして、酸素供給溝06a及び水素供給溝

07aにそれぞれ酸素及び水素を導入して各々のガス拡散膜05A、05Bを介して酸素、水素を反応膜04A、04B側へ供給すると、各反応膜04A、04Bと電解質膜02との界面で次のような反応が起こる。

反応膜04Aの界面:



反応膜04Bの界面:



ここで、 $4H^+$ は電解質膜02を過って水素極から酸素極へ流れるが、 $4e^-$ は負荷08を過って水素極から酸素極へ流れることになり、電気エネルギーが得られる。

<発明が解決しようとする課題>

上述した構成の燃料電池本体01では、電池反応は主に、電解質膜02と各反応膜04A、04Bとの接触面で起こるので、電池性能を向上させるには電極自体を大きくあるいは多層にしなければならないという問題がある。

すなわち、例えば燃料電池の小型化を追求

するためには、上述した電池本体01の単位体積当りの電池反応の向上が必須となる。これは、水電解等を行う場合にも同様である。

そして、単位体積当りの電池反応を向上させるためには、例えば上記反応膜04A、04Bの触媒担持量を増やすと共に利用率を増大させるのが有効である。

しかし、上述した反応膜04A、04Bは一般に、例えば白金系触媒若しくは白金系触媒を担持させた親水性カーボン微粒子をフッ素樹脂等に分散させたものであり、触媒担持量には限界があり、例えば1mg/cm<sup>2</sup>程度までである。

本発明はこのような事情に鑑み、燃料電池や水電解等に用いた場合に電池反応効率を大幅に向上させた固体高分子電解質膜と電極との接合体を提供することを目的とする。

<課題を解決するための手段>

前記目的を達成する本発明に係る固体高分子電解質膜と電極との接合体は、反応膜とガ

ス拡散膜とからなるガス拡散電極の反応膜側に固体高分子電解質膜を接合してなる固体高分子電解質膜と電極との接合体であって、

上記反応膜中には、固体高分子電解質の粉末が分散され、たがいに結合していることを特徴とする。

本発明で固体高分子電解質膜とは水が共存しても液体にならない電解質膜をいい、好適なものとしてはパーフルオロスルホン酸ポリマー膜（ナフィオン：デュポン社商品名）を挙げることができるが、例えばスチレン系イオン交換膜などの一般のイオン交換膜も用いることができる。

本発明でガス拡散電極とは、反応膜とガス拡散膜とを接合してなるもので、従来から知られているもの（例えば特開昭62-154571号公報）であって、該反応膜中に、上記固体高分子電解質膜を形成する固体高分子電解質の粉末が分散されているものをいう。

ここで、上記反応膜とは、触媒を担持させ

たものをいい、一般に、疎水性カーボン及びフッ素樹脂などの疎水性樹脂に、触媒を担持させた親水性カーボン微粒子若しくは触媒微粒子を担持させたもので、電解質や水などを透過させる性質を有しているものであるが、本発明では、該反応膜中に固体高分子電解質の粉末が互いに結合してなる網目状の固体高分子電解質層を有するものである。

すなわち、例えば疎水性カーボン、疎水性樹脂に触媒及び固体高分子電解質の粉末を混合・分散してホットプレス等することにより得られるもので、これにより一般の反応膜中に、この反応膜を形成する導電性材料にからみ合うように網目状の固体高分子電解質層が形成され、且つこれらの間に触媒が分散しているものである。

本発明で上記反応膜中に分散される固体高分子電解質の粉末とは、上述した固体高分子電解質膜を形成するパーフルオロスルホン酸ポリマーの微粉末やスチレン系イオン交換

樹脂の微粉末などの水が共存しても液体にならない電解質をいう。この固体高分子電解質の粉末の粒径は、 $1\mu\text{m}$ 以下とするのが好ましい。

なお、ここで触媒とは、白金、ロジウム、パラジウム、ルテニウムおよびイリジウムなどの白金族金属、金、銀、並びにこれらの合金又は酸化物の他、酸化鉛等の卑金属触媒をいい、さらには、これらの触媒微粒子をカーボン微粒子などの担体に担持した担持体をいう。

また、本発明で用いる上記ガス拡散膜は、透気性はあるが通水性は有さず導電性のあるものであれば特に限定されないが、一般に疎水性カーボン及びフッ素樹脂などの疎水性樹脂からなるものである。

本発明によれば、第1図に示すように、この固体高分子電解質膜の粉末を分散・混合した反応膜101A、101Bを形成すると共に、この得られた反応膜101A、101B

とガス拡散膜102A、102Bとを接合して、ガス拡散電極103A、103Bを形成する。そして、このガス拡散電極103A、103Bを2枚用いて、固体高分子電解質膜104を挟持した後プレス等により接合して、固体高分子電解質膜と電極との接合体105を得ることができる。尚、図中符号107は、触媒を図示している。

この接合体の製造方法としては、ガス拡散電極に固体高分子電解質膜が接合されたハーフセルとした後、ハーフセル同志を接合したり、あるいはハーフセルとガス拡散電極とを接合するようにしてもよい。

上記接合体を形成する方法としては、①固体高分子電解質膜を用いたり、②固体高分子電解質の粉末を用いたり、③固体高分子電解質の溶液を塗布したりして、ホットプレスによって接合体を製造するようにすればよい。

この内、上記②及び③の方法は、膜厚を極めて薄くできると共に、厚さのコントロール

も容易となるので、好ましい方法である。

本発明によると、固体高分子電解質膜104と接合する反応膜101A、101Bには、上述したように導電性材料と、これにからみ合った網目状の固体高分子電解質層106との間に、触媒107が分散されて三者の共存状態が形成されており、両者の網目状の固体高分子電解質層106が固体高分子電解質膜により結合される。従って、網目状の固体高分子電解質層106に沿って形成される三者の共存範囲において、電池反応が起こることになる。

従来においては、固体高分子電解質膜と、反応膜との境界においてのみ電池反応が生じていたので、反応効率が悪かったが、本発明によれば電池反応の起こる範囲が広くなり、電池反応の効率が向上する。

また、高分子電解質膜を極めて薄くすることができるので、 $\text{H}^+$ の移動抵抗が低下し、さらに、電池反応の効率が向上する。

このように、本発明にかかる固体高分子電解質膜と電極との接合体を、例えば燃料電池や水電解等に使用すると、電池反応の反応効率の著しい向上を図ることができる。

#### <実施例>

以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

第1図には一実施例に係る固体高分子電解質膜とガス拡散電極との接合体の断面を示す。同図中、101A、101Bは反応膜、102A、102Bはガス拡散膜、103A、103Bはガス拡散電極、104は固体高分子電解質膜、105は高分子電解質膜と電極との接合体を图示する。

ここで、固体高分子電解質膜104としては厚さ0.17mmのデュボン社製のナフィオン(商品名)を用いると共に、これを粉砕し、固体高分子電解質の粉末とした。

一方、ガス拡散電極103A、103Bは、上記粉砕して得られた固体高分子電解質の粉末と、平均粒径50Åの白金と、平均粒径450Å

の親水性カーボンブラックと、平均粒径0.3μmのポリテトラフルオロエチレンと、疎水性カーボンブラックとが5:0.7:7:4:3の割合で成る親水性と疎水性とを部分的に有する反応膜101A、101Bと、平均粒径420Åの疎水性カーボンブラックと平均粒径0.3μmのポリテトラフルオロエチレンとが7:3の割合から成る疎水性ガス拡散膜102A、102Bとから構成されている。反応膜101A、101B及び疎水性ガス拡散膜103A、103Bは、白金以外の各原料粉末にソルベントナフタ、アルコール、水、炭化水素などの溶媒を混合した後、圧縮成形することにより得ることができる。そして、これらを重ねて圧縮し、反応膜101A、101B中に固体高分子電解質の粉末100を配合したガス拡散電極103A、103Bが製造される。

そして、このガス拡散電極103A、103Bを2枚用いて、固体高分子電解質膜104を挟んで挟持体とし、これを次の方法で接合し

た。

第2図には一実施例に係る接合方法による作業状態を示す。同図に示すように、ここで用いる装置は上型11及び下型12を有し、この上型11及び下型12の間にOリング13を挟持することにより外気と遮断されるプレス室14が形成できるようになっており、このプレス室14内で2枚のガス拡散電極で固体高分子電解質膜を挟んだ挟持体15をホットプレスする構造となっている。そして、下型12にはプレス室14に連通する供給通路16及び排出通路17が形成されており、これら通路16、17を介してプレス室14内に水を充たすことができるようになっている。一方、上型11及び下型12の上、下側にはこれら上・下型11、12を加熱するためのヒータ18、19が設けられている。また、上型11内には温度センサ20が設けられている。

このような装置を用いてホットプレスを実

施するには下型12上にOリング13を載置し、この中に2枚のガス拡散電極で固体高分子電解質膜を挟んだ挟持体15を載置する。この状態で上型11を合わせた後、供給通路16から水を排出通路17から排出するまで供給する。そして、このようにプレス室14内に水を適度に満たした状態で設定温度(例えば120~130℃)に加熱しつつ例えば60kg/cm<sup>2</sup>の条件で60秒間加圧する。加熱後、プレス室14に冷却水を流してプレス室14の温度を下げ、治具をはずして接合体を取り出す。

なお、かかる接合方法では、水の代わりに、例えばイソプロパノールと水との1:1の混合溶媒を用いてもよいが、このようにアルコール等の溶媒を用いた場合には、接合後、溶媒を除去した後発電等に供する必要がある。

また、第3図には他の実施例に係る接合方法による作業状態を示す。同図に示すように、内部に固体高分子電解質の粉末100を配合

した反応膜101と、ガス拡散膜102とを接合してガス拡散電極103を構成すると共に、該反応膜101の上面に、固体高分子電解質の粉末を層状に付着させた後、2枚の押え板21で押えた状態で20 $\mu$ m程度の厚さのステンレス鋼箔22で包み込む。ここで、押え板21は0.1mm程度の厚さのチタンからなり、ガス拡散電極103に対する面圧の均一化と、これらガス拡散電極103の上記ステンレス鋼箔22との剥離性を目的として用いている。

そして、これらガス拡散電極103の周縁部をステンレス鋼箔22を介して押えるようにゴムシート23を装着し、さらに全体を上下2枚のゴムシート24で挟んだ状態で、電気ヒータ25を内蔵する上下一對のダイス26内に設置し、上述した例と同様な条件でプレスする。

ここで、ゴムシート23、24としては例えばフッ素系のもを用いればよいが、ゴムシート23の厚さは、ガス拡散電極103と

押え板21とを重ねた厚さよりも大きく例えば1.0mm程度とする。なお、ゴムシート24も、例えば1.0mm程度の厚さのものを用いればよい。

このような接合方法では、ゴムシート23、24により、固体高分子電解質の粉末から形成される膜の面方向への延伸が制限され、固体高分子電解質の粉末がガス拡散電極103の反応膜101内に深く拡散していくことになる。

以上説明した二つの接合方法で製造した接合体は、触媒が4~5mg/cm<sup>2</sup>担持されたものであり、大幅な性能向上が期待される。

#### <発明の効果>

以上説明したように、本発明に係る接合体は、ガス拡散電極を構成する反応膜中に、固体高分子電解質の粉末が分散され、たがいに結合しているため、反応膜中の導電性材料、触媒及び網目状の固体高分子電解質層の三者が共存し、電池反応が起こる範囲が広くなり、

電池反応の効率が大幅に向上するという効果を奏する。

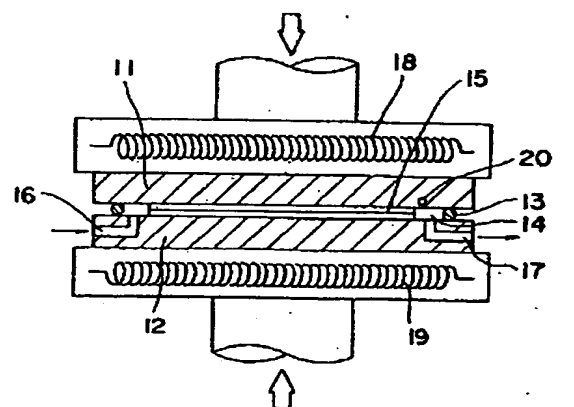
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本実施例に係る固体高分子電解質膜と電極との接合体の概念図、第2図及び第3図は本実施例に係る接合の作業態様を示す説明図、第4図は従来技術に係る固体高分子電解質膜燃料電池本体を示す概念図である。

図面中、

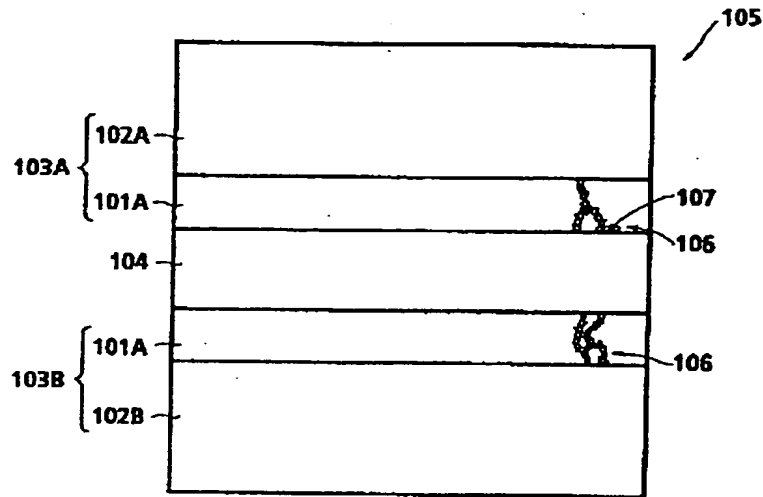
- 101A、101Bは反応膜、
- 102A、102Bはガス拡散膜、
- 103A、103Bはガス拡散電極、
- 104は固体高分子電解質膜、
- 105は固体高分子電解質膜と電極との接合体、
- 106は網目状の固体高分子電解質層、
- 107は触媒である。

第2図



- 11：上型
- 12：下型
- 13：Oリング
- 14：プレス室
- 15：挟持体
- 16：供給通路
- 17：排出通路
- 18：ヒータ
- 19：ヒータ
- 20：温度センサ

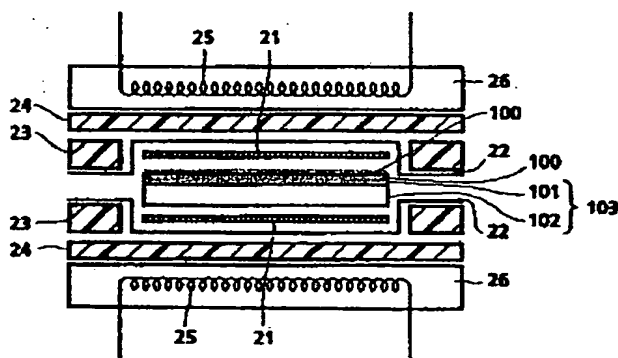
第 1 図



- 101A, 101B : 反応膜  
 102A, 102B : ガス拡散膜  
 103A, 103B : ガス拡散電極  
 104 : 固体高分子電解質膜  
 105 : 高分子電解質膜付きガス拡散電極  
 106 : 網目状の固体高分子電解質層  
 107 : 触媒

第 4 図

第 3 図



- 100 : 固体高分子電解質の粉末  
 101 : 反応膜  
 102 : ガス拡散膜  
 103 : ガス拡散電極  
 3A, 3B : ガス拡散電極  
 21 : 押え板  
 22 : ステンレス網格  
 23, 24 : ゴムシート  
 25 : 電気ヒータ  
 26 : グリス

